

Japanese Kokai Patent Application No. Hei 2[1990]-179642

Translated from Japanese by the Ralph McElroy Company, Custom
Division, P.O. Box 4828, Austin, TX 78765 USA

Code: 393-43334

JAPANESE PATENT OFFICE
PATENT JOURNAL
KOKAI PATENT APPLICATION NO. HEI 2[1990]-179642

Int. Cl. ⁵ :	G 03 F 7/004 H 01 L 21/027
Sequence Nos. for Office Use:	H 01 L 21/30 7124-2H 7124-2H 7376-5F
Application No.:	Sho 63[1988]-335452
Application Date:	December 12, 1988
Publication Date:	July 12, 1990
No. of Inventions:	2 (Total of 6 pages)
Examination Request:	Not requested

POSITIVE PHOTOSENSITIVE COMPOSITION

Inventors:	Yoichi Tsutsumi Oki Electric Industry Co., Ltd. 1-7-12 Toranomom Minato-ku, Tokyo
	Hideno Jinbo Oki Electric Industry Co., Ltd. 1-7-12 Toranomom Minato-ku, Tokyo

Takaharu Kiwazu
Oki Electric Industry
Co., Ltd.
1-7-12 Toranomom
Minato-ku, Tokyo

Yoshiyuki Kawazu
Oki Electric Industry
Co., Ltd.
1-7-12 Toranomom
Minato-ku, Tokyo

Applicant:

Oki Electric Industry
Co., Ltd.
1-7-12 Toranomom
Minato-ku, Tokyo

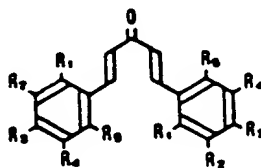
Agent:

Takashi Ogaki,
patent attorney

[There are no amendments to this patent.]

Claims

1. A positive photosensitive composition characterized by the fact that at least one of dibenzylidene acetone derivatives represented by the following general formula (I) is blended in the positive photoresist (in formula (I), R_1 - R_9 are selected from hydrogen, halogen atoms, amino groups, dialkylamino groups, aryl groups, alkyl groups, aralkyl groups, alkoxy groups, hydroxy groups, nitro groups and cyano groups).



2. A photosensitive composition characterized by the fact that, in the positive photosensitive composition described in Claim 1, the amount of blending of the dibenzylidene acetone derivatives described previously has a value in the range of 0.1-10 wt% with respect to the solid content of the positive photoresist mentioned previously.

Detailed explanation of the invention

Industrial application field

The present invention relates to a positive photosensitive composition appropriate for use during the pattern formation on a high-reflectivity base. In particular, it relates to a positive photosensitive composition capable of the formation of a pattern of the desired dimensions during the pattern formation on a high-reflectivity base by using the light of the intermediate wavelength zone (light called mid-ultraviolet light) or far-ultraviolet light represented by the light of infrared rays (wavelength 365 nm) or XeCl excimer laser rays (wavelength 308 nm).

Conventional technology

With the increased integration and the increased speed of the semiconductor apparatus, requirements for the microfine processing technology used in its manufacture have been increasingly stringent. Among the microfine processing technologies, in particular, the resist process technology is a

basic technology in progress for the manufacture of the semiconductor apparatus. Therefore, it is necessary that a resist pattern of the desired dimensions can be obtained.

However, in the manufacture of the semiconductor apparatus, photolithography and etching are repeated several times for the semiconductor substrate. Therefore, it is necessary to carry out, in sequence, the formation of the film for the next layers on the bottom layer with the formation of the stage differential caused by the semiconductor element formation and the formation of a desired resist pattern on this film (the base). Here, since it is difficult to uniformly form the photoresist film thickness on the base with the existence of the stage differential, high-precision patterning is difficult. Furthermore, if this base is made of a high-reflectivity material (for example, aluminum or tungsten polyside [transliteration] and other metallic materials), the poor resolution (halation) of the resist pattern occurs due to the reflection from the stage differential side surface of the exposing light. High-precision patterning is increasingly difficult.

Therefore, to decrease the effect of halation in the case of the formation of a resist pattern on the high-reflectivity base, the blending of a dye with strong properties in the absorption of the exposing light in the photoresist has been carried out (for example, Japanese Kokai Patent Application No. Sho 63[1988]-136040).

Problems to be solved by the invention

However, conventionally, most of the materials shown as dyes blended in the photoresist are those for gamma ray (wavelength 435.8 nm) use. There has been a problem in which a dye is not disclosed, that is capable of the prevention of halation due to the reflection from the high-reflectivity base in photolithography using infrared rays or photolithography using XeCl excimer laser rays or other mid-ultraviolet rays.

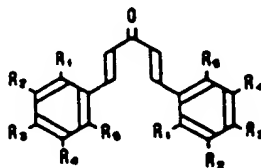
The objective of the present invention is to provide a photosensitive composition that is capable of the formation of a desired resist pattern on a high-reflectivity base in photolithography using infrared rays or photolithography using XeCl excimer laser rays or other mid-ultraviolet rays, in order to solve the problem described previously.

Means to solve the problems

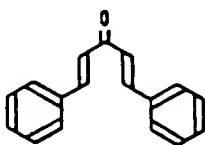
In an attempt to achieve this objective, the inventors related to this patent application have accumulated zealous investigations on various compounds. By focusing on dibenzylidene acetone derivatives used conventionally as ligands, the present invention has been accomplished.

Therefore, the positive photosensitive composition of the present invention is characterized by the fact that at least one dibenzylidene acetone derivative represented by the following general formula (I) is blended in the positive photoresist (in the formula (I), R_1 - R_3 are selected from hydrogen, halogen atoms,

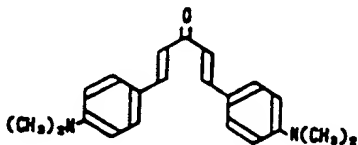
amino groups, dialkylamino groups, aryl groups, alkyl groups, aralkyl groups, alkoxy groups, hydroxy groups, nitro groups and cyano groups).



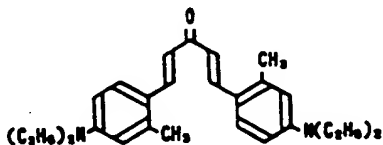
As specific examples of the dibenzylidene acetone derivatives referred here, for example, those represented by formulas (1)-(12) in the following can be mentioned. However, they are not restricted to these.



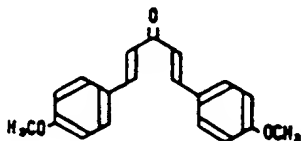
-(1)



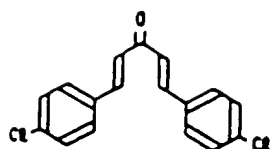
-(2)



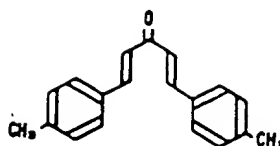
-(3)



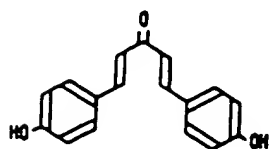
-(4)



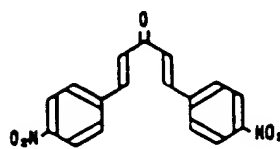
-- (5)



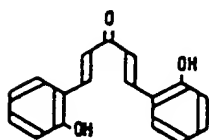
-- (9)



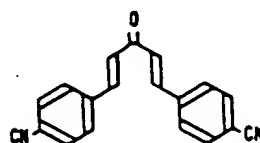
-- (6)



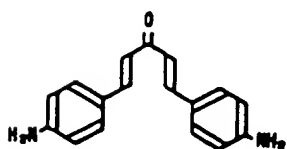
-- (10)



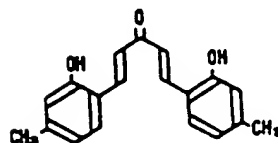
-- (7)



-- (11)



-- (8)



-- (12)

The substances shown in formulas (1)-(12) can be synthesized by the simultaneous addition of 2 E of a benzaldehyde derivative corresponding to 1 E of acetone into an aqueous alkali solution (such as NaOH, KOH, etc.), followed by vigorous stirring at room temperature (the so-called Aldol condensation reaction). The synthesized product obtained is generally precipitated as yellow crystals. This can be filtered off. By recrystallization with ethanol or other alcohol solvents, this can be purified.

The absorption peak value of the dibenzylidene acetone derivative shown in the general formula (I) varies with the type of substituent group of the benzaldehyde derivative. If the substituent group is an electron-donating one, it will shift to a longer wavelength side. If the substituent group is an electron-withdrawing one, it will shift to the shorter wavelength side.

Furthermore, as the positive resists which can blend the dibenzylidene acetone derivatives shown by general formula (I), for example, those obtained by the addition of quinonediazide sulfonic acid esters into cresol novolak resins and so on can be mentioned. However, as long as they are resists exhibiting good patterning characteristics with infrared rays, XeCl excimer laser light, or light called mid-ultraviolet light, any are acceptable. As specific examples of the positive resists like these, for example, TSMR-365 iB (trade name for a resist manufactured by Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), PR-1024 MB (trade name for a resist manufactured by Toray-McDermid), RI-7000 P (trade name for a resist manufactured by Hitachi Kasei Kogyo K.K.), MP-2400 (trade name for a resist manufactured by Shipuren Co.), AZ-2400 (trade name for a resist manufactured by Hoeschst Co.), AZ-5214 (trade name for a resist manufactured by Hoeschst Co.), etc., can be mentioned.

The amount of blending of dibenzylidene acetone derivatives shown by general formula (I) is important. If it is too small, the halation-preventing effectiveness will disappear. If it is too large, the deterioration of the resist pattern shape, the formation of bridges, the formation of scum, and other undesirable phenomena will occur. Therefore, the amount of blending of the dibenzylidene acetone derivatives shown by the

general formula (I) is 0.1-10 wt%, preferably 1-7 wt%, with respect to the solid content of the positive resist.

For the dibenzylidene acetone derivatives shown by general formula (I), one type alone may be blended in the positive resist, or multiple types may be blended together in the positive resist. Moreover, other dyes may also be blended together in the positive resist.

Effects

According to the constitution like this, properties of the positive resist for the absorption of infrared rays or mid-ultraviolet light will increase. Therefore, for the base for the formation of the resist pattern, the effects of halation will decrease even with a high-reflectivity material.

Photolithography using infrared rays or mid-ultraviolet light is also applicable with respect to a base made of a high-reflectivity material.

Application Examples

An explanation will be given in the following for application examples of the positive photosensitive composition of the present invention. However, the numerical values, apparatus used, chemicals used and so on to be described in the following application examples are simply for exemplification. Therefore, it is to be understood that the present invention is not restricted to the numerical value, the apparatus used, or the chemicals used as to be described in the following.

Explanation of the measurement example for the absorption spectra of the substances shown by formula (I)

Before the explanation of the application example of the photosensitive composition of this patent application, the absorption spectrum of dibenzylidene acetyl acetone (a commercial product manufactured by Aldrich) shown by formula (1) described previously as an example of the substances (substances as dyes) shown by general formula (I) to be blended on the positive resist was measured in the manner explained in the following. As a binder resin, hydrogenated China resin (manufactured by Arakawa Chemical Industries Co.) that was transparent to light at a wavelength of 200 nm or so, was used.

First of all, 100 mg of the binder resin mentioned previously and 50 mg of dibenzylidene acetyl acetone mentioned previously were dissolved in 1 mL of xylene. This was filtered with a membrane filter having pores with a diameter of 0.2 μm to prepare a coating solution.

Next, this coating solution was coated on a quartz substrate by the rotary coating method (the rotational speed was 1,500 rpm) to form a film with a film thickness of 0.4 μm . The measurements of the film thickness were carried out with a Taristep [transliteration] (a film thickness meter manufactured by Rank Taylor-Hopson [transliteration]).

Next, the ultraviolet absorption spectrum of this film was measured with an ultraviolet visible spectrophotometer U-3400 (manufactured by Hitachi Mfg. Co., Ltd.). Figure 1 is a diagram showing the measured results with the wavelength λ (nm) on the abscissa and the transmittance T (%) on the ordinate. It can be

understood from Figure 1 that λ_{max} of the substance (1) in the ultraviolet region was 326 nm and the transmittance at this time was 6.5%. Furthermore, the transmittance of infrared rays (wavelength 365 nm) was 37.3%, and the transmittance of the light with a wavelength (308 nm) equivalent to the XeCl laser light was 9.5%.

Application examples of the photosensitive compositions

Next, by using several specific substances of the substances shown in general formula (I) and several marketed positive resists, photosensitive compositions of application examples were prepared. The patterning experiment using these was carried out in the manner explained in the following.

Application Example 1

A material obtained by the dissolution of 0.2 g of the substance shown by formula (4) mentioned previously in 10 mL of TSMR-365 iB (a material with a viscosity of 25 cP and a solids content of 4 g, manufactured by Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.) as the positive resist was filtered with a membrane filter having pores with a diameter of 0.2 μm to prepare a photosensitive composition of Application Example 1. As the substance shown by formula (4), the one synthesized by the Aldol condensation reaction already explained was used. On the other hand, as a high-reflectivity base (11) having a stage differential, as shown by the cross-sectional diagram and the planar diagram in Figure 2

(A) and (B), a base (11) of 5 in (1 inch is about 2.54 cm) provided with a silicon substance (13), a stage differential (15) formed on this substrate (13) and made of BPSG (Boro-Phospho Silicate Glass) with a pitch of 2 μm and a height of 6000 Å and an aluminum film (17) formed on this stage differential (15) with a thickness of 6000 Å was prepared beforehand. This stage differential (15) of the BPSG film was formed by the formation of the BPSG film on the silicon substrate (11 [sic]) by the CVD method, followed by patterning of this by the photolithographic method. Moreover, the aluminum film (17) was formed by the sputtering method.

For this base (11), a dehydration treatment was carried out at a temperature of 200°C for 60 sec. Next, a primer treatment using hexamethyldisilazane vapor was carried out at a temperature of 25°C for 60 sec. Afterwards, on this base (11), the photosensitive composition of Application Example 1 was coated to a film thickness of 1.8 μm by the rotary coating method.

Next, this sample was subjected to soft baking at a temperature of 90°C for 60 sec.

Next, for this sample, exposure was carried out while the amount of exposure was being changed via chrome masks having line and space patterns of a variety of dimensions with the line direction being in a direction perpendicular to the longitudinal direction of the stage differential (15) described previously (the direction shown by P in Figure 2 (B)), by using an infrared ray contracting projection exposure apparatus (RA-101VL II, number of apertures NA.0.42, manufactured by Hitachi Mfg. Co., Ltd.).

After the exposed sample was baked at a temperature of 110°C for 60 sec, development was carried out by using a metal-free alkali developer solution (NMD-W (concentration 2.38%), manufactured by Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.) by the Padle [transliteration] method for 60 sec.

The resist pattern obtained after development was observed by microscope, and the dimensional measurement was carried out with a SEM length-measuring machine. It was formed with a good dimensional accuracy up to a resist pattern of line and space of 0.5 μm minimum. The difference (called the dimensional difference on and underneath the stage differential hereafter) between the dimension of the portion on the stage differential (on the stage differential (15) in Figure 2) of this resist pattern and the dimension of the portion underneath the stage differential (between the stage differential (15) in Figure 2) was as small as 0.02 μm .

Comparative Example 1

The patterning experiment was carried out as Comparative Example 1 in entirely the same manner as in Application Example 1 except that the substance shown by the formula (4) was not blended. In the case of Comparative Example 1, it was formed with a good dimensional accuracy up to a resist pattern of 0.6 μm line and space. However, the resist pattern of 0.5 μm line and space was only partially resolved. Furthermore, the dimensional difference on and underneath the stage differential was 0.1 μm , which was larger than the case of Application Example 1.

Application Example 2

A patterning experiment was carried out in essentially the same manner as in Application Example 1 except that 10 mL of a resist (one with a solid content of 3.5 g) called PR 1024 MB (manufactured by Toray-McDermid) was used as the positive resist, 0.2 g of the substance shown by the formula (1) used in the measurement of the ultraviolet absorption spectrum was used as the substance shown by general formula (I), a 1:1 reflection exposing apparatus (600 HT, manufactured by Perkin Elmer, the number of apertures NA.0.12) was used as the exposing apparatus, a 1:1 master mask having a variety of line and space patterns was used as the mask, and a filter called UV-3 for the passage of mainly light with a wavelength of 280-320 nm was used as the filter installed in the exposing apparatus. As a result, it was found that a resist pattern of 1.2 μm line and space was resolved even on the base having the aluminum stage differential. In the case using a 1:1 reflection exposing apparatus and using a positive resist, the resolution of the minimum 2 μm line and space pattern is generally the threshold. If this is considered, it can be understood that the photosensitive composition of the present invention is excellent.

The amount of blending of the dibenzylidene acetone derivatives shown by general formula (I) is important. As a result of a variety of experiments, it was found that the halation-preventing effectiveness will disappear if the amount is too small. If it is too large, the deterioration of the resist pattern shape, the formation of bridges, the formation of scum, and other undesirable phenomena will occur. It has been found

that 0.1-10 wt%, preferably 1-7 wt%, with respect to the solid content of the positive resist is appropriate.

Effects of the invention

As shown by the explanation above, the photosensitive composition of the present invention is constituted by blending a dibenzylidene acetone derivative shown by general formula (I) as a dye for the absorption of infrared rays or mid-ultraviolet light in the positive photoresist. Therefore, the property of this positive photoresist for the absorption of infrared rays or mid-ultraviolet light is increased. Even if the base for the formation of the resist pattern is made of a material with a high reflectivity, the effect of halation is decreased and high-accuracy patterning is made possible.

It is said that the resolution power can be easily improved if the exposing light used has a shorter wavelength in photolithography. Therefore, this photosensitive composition can contribute to the development of photolithography using infrared rays or mid-ultraviolet light.

Brief explanation of the figures

Figure 1 is a diagram showing the ultraviolet absorption spectrum for the explanation of the present invention.

Figures 2 (A) and (B) are the diagrams for the explanation of the base used in the patterning experiment. Figure 2 (A) is its cross-sectional diagram, and Figure 2 (B) is its planar diagram.

- 11...High-reflectivity base having a stage differential
- 13...Silicon substrate
- 15...Stage differential of the BPSG film
- 17...Aluminum film

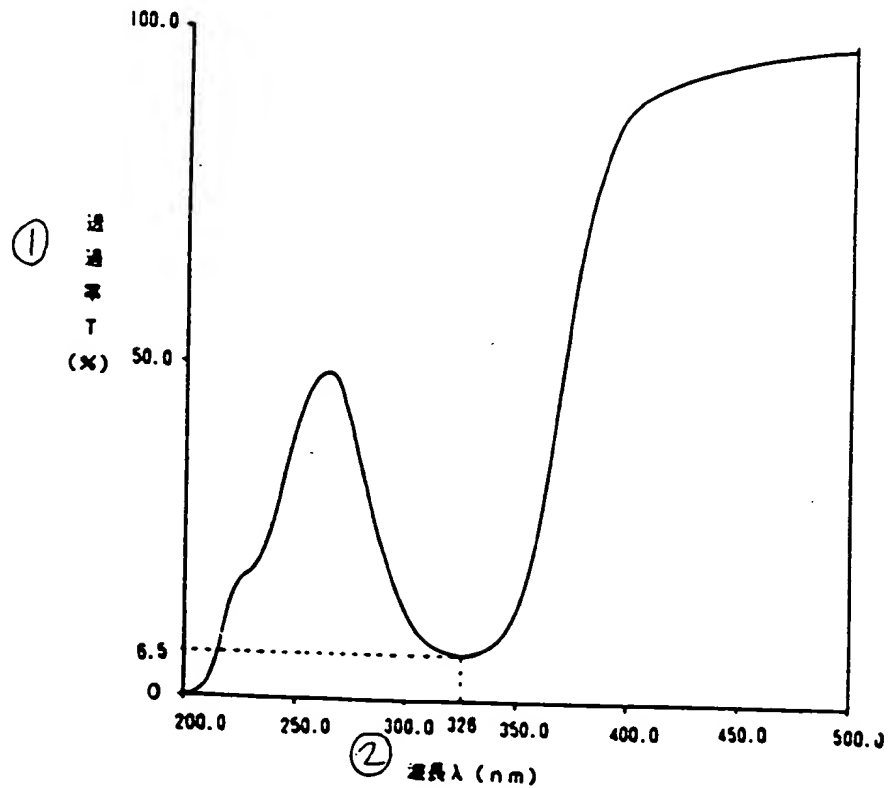
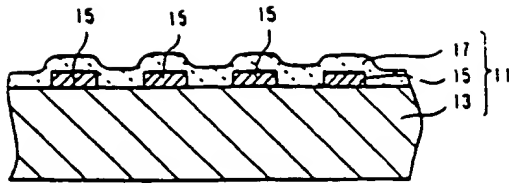


Figure 1. A diagram showing the ultraviolet absorption spectrum for the explanation of the present invention.

Key: 1 Transmittance T (%)
2 Wavelength λ (nm)



13: 段差を有する高反射率な下地
 13: シリコン基板
 15: BPSG膜の段差
 17: アルミニウム膜

13...Silicon substrate
 13...Silicon substrate
 15...Stage differential of the BPSG film
 17...Aluminum film

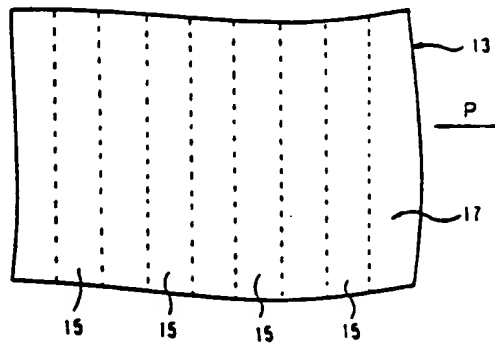


Figure 2. A diagram for the explanation of the base used in the patterning experiment.

⑫ 公開特許公報(A) 平2-179642

⑤ Int.Cl.³

G 03 F 7/004

H 01 L 21/027

識別記号

5 3 1
5 0 6

庁内整理番号

7124-2H
7124-2H

④ 公開 平成2年(1990)7月12日

7376-5F H 01 L 21/30 3 0 1 R

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 ポジ型感光性組成物

⑯ 特 願 昭63-335452

⑰ 出 願 昭63(1988)12月29日

⑱ 発 明 者 塘 洋 一 東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電気工業株式会社内
 ⑱ 発 明 者 神 保 秀 之 東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電気工業株式会社内
 ⑱ 発 明 者 河 津 隆 治 東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電気工業株式会社内
 ⑱ 発 明 者 河 津 佳 幸 東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電気工業株式会社内
 ⑲ 出 願 人 沖電気工業株式会社 東京都港区虎ノ門1丁目7番12号
 ⑳ 代 理 人 弁理士 大 垣 孝

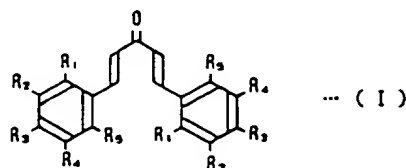
明 細 書

1. 発明の名称

ポジ型感光性組成物

2. 特許請求の範囲

(1) ポジ型ホトレジストに下記一般式(I)で示されるジベンジリデンアセトン誘導体を少なくとも一種類以上配合して成ることを特徴とするポジ型感光性組成物(但し(I)式において、R₁ ~ R₉、各々は、水素、ハロゲン原子、アミノ基、ジアルキルアミノ基、アリール基、アルキル基、アルキル基、アルコキシ基、水酸基、ニトロ基及びシアノ基の中から選ばれたものである。)



(2) 請求項1に記載のポジ型感光性組成物において、前記ジベンジリデンアセトン誘導体の配合量を、前記ポジ型ホトレジストの固形分に対して

0.1 ~ 10重量%の範囲内の値としたことを特徴とする感光性組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、高反射率な下地上にボタン形成する際に用いて好適なポジ型感光性組成物に関するもので、特に、i線(波長が365nm)の光、或いはXeClエキシマレーザー光線(波長308nm)に代表される遠紫外光の中間の波長帯の光(midUV光と称されている光)を用い高反射率な下地上にボタン形成する際に所望の寸法でボタン形成出来るポジ型感光性組成物に関するものである。

(従来の技術)

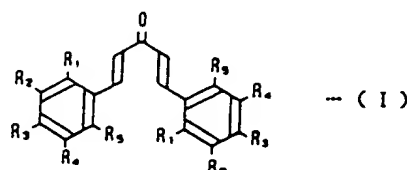
半導体装置の高集積化、高速化に伴ない、その製造に用いる微細加工技術に対する要求は増々厳しいものになっている。そして、このような微細加工技術のなかでも特にレジストプロセス技術は、半導体装置の製造を進めるうえでの基盤技術になるため、所望の寸法のレジストボタンを得ることが出来るものでなければならぬ。

しかし、半導体装置の製造においては、半導体基板に対しホトリソグラフィ及びエッチングが何回も繰り返行なわれる訳であり、従って半導体素子形成に起因する段差が生じた下層上に次の層用の膜を形成しこの膜(下地)上に所望のレジストパターンを形成することを順次行ってゆかねばならない。ここで、段差が存在する下地上ではホトレジストの膜厚が均一になりにくいため高精度のパターニングが困難になり易いが、さらにこの下地が高反射率なもの(例えばアルミニウムやタングステンポリサイド等の金属性のもの)であると、露光光の段差側面からの反射によるレジストパターの解像不良(ハレーション)が生じ、高精度のパターニングがますます困難になる。

そこで、高反射率な下地上にレジストパターンを形成する場合のハレーションの影響を低減するため、ホトレジスト中に露光光を吸収する性質の強い色素を配合させることが行なわれていた(例えば特開昭63-136040号公報。)

目することにより、この発明を完成するに至った。

従ってこの発明のポジ型感光性組成物は、ポジ型ホトレジストに下記一般式(I)で示されるジベンジリデンアセトン誘導体を少なくとも一種類以上配合して成ることを特徴とする(但し(I)式において、 $R_1 \sim R_9$ 各々は、水素、ハロゲン原子、アミノ基、ジアルキルアミノ基、アリール基、アルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、水酸基、ニトロ基及びシアノ基の中から選ばれたものである。)



なお、ここで云うジベンジリデンアセトン誘導体の具体例としては例えば以下の(1)~(12)式で示すようなものを挙げることが出来る。しかしこれらにのみ限られるものではない。

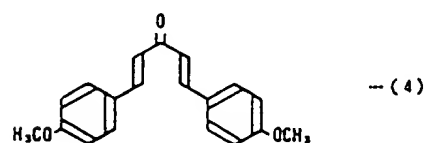
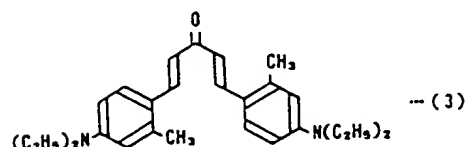
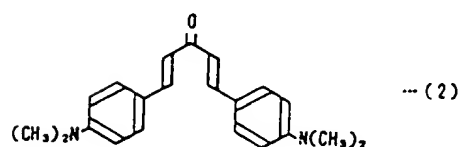
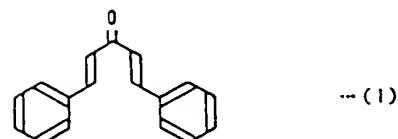
(発明が解決しようとする課題)

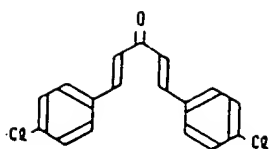
しかしながら、従来においては、ホトレジストに配合する色素として示されているほとんどのものはg線(波長435.8nm)用のものであり、i線を用いたホトリソグラフィ、或いは、XeClエキシマレーザ光線等のmidUV光を用いたホトリソグラフィにおいて高反射率な下地からの反射によるハレーションを防止し得る色素は開示されていないという問題点があった。

この発明の目的は、上述した問題点を解決し、i線を用いたホトリソグラフィ、或いは、XeClエキシマレーザ光線等のmidUV光を用いたホトリソグラフィにおいて高反射率な下地に所望のレジストパターンを形成し得る感光性組成物を提供することにある。

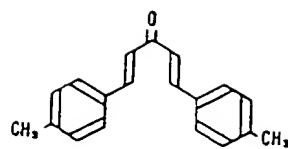
(課題を解決するための手段)

この目的の達成を図るため、この出願に係る発明者は、種々の化合物につき鋭意検討を重ねた。そして、従来においては配位子として用いられる程度であったジベンジリデンアセトン誘導体に著

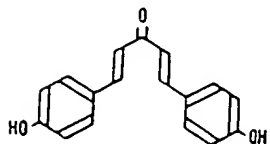




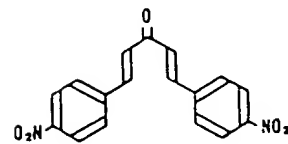
... (5)



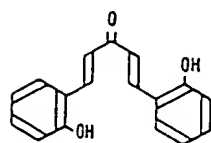
... (9)



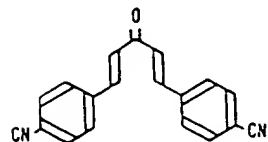
... (6)



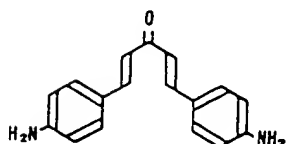
... (10)



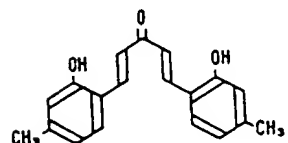
... (7)



... (11)



... (8)



... (12)

なお、(1)～(12)式で示すような物質は、アセトン1当量と相当するベンズアルデヒド誘導体2当量とをアルカリ水溶液（例えばNaOH、KOH等）に同時に加え室温にて激しく攪拌することによって合成することが出来る（いわゆる、アルドール縮合反応）。得られた合成物はだいたい黄色の結晶として沈殿してくるのでこれを遠心しエタノール等のアルコール系溶媒で再結晶することにより精製出来る。

また、一般式(I)で示されるジベンジリデンアセトン誘導体の吸収極大値は、ベンズアルデヒド誘導体の置換基の種類によって異なったものになり、置換基が電子供与性のもの場合は長波長側にシフトし置換基が電子吸引性のもの場合は短波長側にシフトする。

また、一般式(I)で示されるジベンジリデンアセトン誘導体を配合させるポジ型レジストとしては、例えば、クレゾールノボラック樹脂にキノンジアシドスルホン酸エステル類を加えたもの等を挙げることが出来る。しかし、i線、XeClエキ

シマレーザ光線、或いは、midUV光と称される光で良好なパターンニング特性を示すレジストであるならばいずれのものでも良い。このようなポジ型レジストの具体例としては、例えば、TSMR-365iB（東京応化工業（株）製レジストの商品名）、PR-1024MB（東レ、マクダーミッド製レジストの商品名）、RI-7000P（日立化成工業（株）製レジストの商品名）、MP-2400（シブレイ社製レジストの商品名）、AZ-2400（ヘキスト社製レジストの商品名）、AZ-5214（ヘキスト社製レジストの商品名）等を挙げることが出来る。

また、一般式(I)で示されるジベンジリデンアセトン誘導体の配合量であるが、あまり少ないとハレーション防止効果がなくなり、あまり多いとレジストパタン形状の悪化、ブリッジの発生、スカムの発生等という好ましくない現象を招く。従って、一般式(I)で示されるジベンジリデンアセトン誘導体の配合量を、ポジ型レジストの固形分に対し0.1～10重量%さらに好ましくは1～7重量%とするのが好適である。

また、一般式(1)で示されるジベンジリデンアセトン誘導体は、一種類のものを単独でポジ型レジストに配合しても複数種類のものを共にポジ型レジストに配合しても良く、さらには、他の色素と共にポジ型レジストに配合しても良い。

(作用)

このような構成によれば、ポジ型レジストのi線やmidUV光を吸収する性質が高まる。このため、レジストパターンを形成しようとする下地が高反射率のものであってもハレーションの影響が低減されるので、i線やmidUV光を用いたホトリソグラフィを下地が高反射率のものに対しても適用出来るようになる。

(実施例)

以下、この発明のポジ型感光性組成物の実施例につき説明する。しかしながら、以下の実施例中で述べる数値的条件、使用装置及び使用薬品等は単なる例示にすぎず、従って、この発明が以下に記載の数値的条件、使用装置及び使用薬品のみに限定されるものでないことは理解されたい。

計)により行なった。

次に、この皮膜の紫外吸収スペクトルを紫外可視分光光度計U-3400((株)日立製作所製)により測定した。第1図は、横軸に波長λ(nm)をとり縦軸に等価率T(%)をとりその測定結果を示した図である。第1図からも理解出来るように物質(1)の紫外領域でのλ_{max}は326nmでありその時の透過率は8.5%であった。さらにi線(波長365nm)の透過率は37.3%であり、XeClレーザー光線に相当する波長(308nm)の光の透過率は9.5%であった。

感光性組成物の実施例

次に、一般式(1)で示される物質の具体的なもののいくつかと、市販されているポジ型レジストのいくつかとを用いて実施例の感光性組成物を調整し、これを用いたパターンニング実験を以下に説明するように行なった。

(1)式で示される物質の吸収スペクトルの測定例の説明

この出願の感光性組成物の実施例の説明に先立ち、ポジ型レジストに配合する一般式(1)で示される物質(色素となる物質)の一例である前述の(1)式で示されるジベンジリデンアセチルアセトン(市販のものでアルドリッチ製のもの)の吸収スペクトルを以下に説明するように測定した。なお、バインダー樹脂としては、波長200nm付近の光に対してまで透明な水素添加中国ロジン(荒川化学工業製)を用いた。

まず、上述のバインダー樹脂100mgと、上述のジベンジリデンアセチルアセトン50mgとを1mlのキシレンに溶解し、これを直径0.2μmの孔を有するメンブレンフィルタで濾過して塗布溶液を調整した。

次に、この塗布溶液を回転塗布法(回転数は1500回転/分)により石英基板上に塗布し膜厚0.4μmの皮膜を形成した。なお、膜厚の測定はタリステップ(ランクテラーホブソン製の膜厚

*実施例1

ポジ型レジストとしてのTSMR-365iB(東京応化工業(株)製で粘度が25cp固形分が4gのもの)10mlに、前述した(4)式で示される物質0.2gを溶解させたものを、直径0.2μmの孔を有するメンブレンフィルタで濾過して実施例1の感光性組成物を調整した。なお、(4)式で示される物質は、既に説明したアルドール縮合反応により合成したものをを用いた。一方、段差を有する高反射率な下地11として、第2図(A)及び(B)に断面図及び平面図を以って示したような、5インチ(1インチは約2.54cm)のシリコン基板13と、この基板13上に形成されたBPSG(Boro-Phospho Silicate Glass)から成るピッチが2μmで高さが6000Åの段差15と、この段差15上に形成された厚さが6000Åのアルミニウム膜17とを具える下地11を予め用意した。なお、このBPSG膜の段差15は、シリコン基板11上にBPSG膜をCVD法により形成した後これをフォトリソグラフィ法によりパターンニングすることで形成した。また、アルミニ

ウム膜17は、スパッタ法により形成した。

この下地11に対し200℃の温度で60秒間のデハイドレーション処理を行ない、次いで25℃の温度で60秒間のヘキサメチルジシラザン蒸気を用いたプライマー処理を行ない、その後、この下地11上に回転塗布法により実施例1の感光性組成物を1.9 μmの膜厚に塗布した。

次に、この試料を90℃の温度で60秒間ソフトベークした。

次に、この試料に対し、i線縮小投影露光装置(RA-101VLⅡ、開口数NA.0.42、(株)日立製作所製のもの)を用い、ライン方向が上述の段差15の長手方向と直交する方向(第2図(B)中Pで示す方向)である種々の寸法のライン・アンド・スペースパターンを有するクロムマスクを介して露光量を変化させながら露光した。

露光後の試料を110℃の温度で60秒間ベークした後、メタルフリーアルカリ現像液(NMO-W(濃度2.38%)、東京応化工業製)を用いパドル法にて60秒間の現像を行なった。

* 実施例2

ポジ型レジストとしてPR1024MB(東レ、マクダミッド製)と称されるレジスト(固形分3.5 gのもの)10mℓを用い、一般式(I)で示される物質として紫外吸収スペクトル測定に用いた(1)式で示される物質を0.2 g用い、露光装置として1:1反射型露光装置(パーキンエルマー製600HT、開口数NA.0.12)を用い、マスクとして種々のライン・アンド・スペースパターンを有する1:1マスターマスクを用い、露光装置に取り付けるフィルターとして波長280nm～320nmの光を主に通過させるUV-3と称されるものを用いた以外は実施例1とほぼ同様にしてパターンニング実験を行なった。この結果、アルミニウム段差を有する下地上であるにもかかわらず、1.2 μmライン・アンド・スペースのレジストパターンが解像されていることが分った。1:1反射型露光装置を用いた場合、通常は最少でも2 μmライン・アンド・スペースパターンを解像するのが限界であることを考えると、この発明の感光性組成物

現像後得られたレジストパターンを顕微鏡により観察しさらにSEM測長機により寸法測定を行なったところ、最少で0.5 μmライン・アンド・スペースのレジストパターンまで寸法精度良く形成されていた。また、このレジストパターの段差上(第2図の段差15上)に在る部分の寸法と、段差下(第2図の段差15間)に在る部分の寸法との差(以下、段差上下での寸法差と云う。)は、0.02 μmと非常に小さなものであった。

* 比較例1

(4)式で示される物質を配合させないこと以外は実施例1と全く同様にして比較例1としてのパターンニング実験を行なった。比較例1の場合は、0.6 μmライン・アンド・スペースのレジストパターンまでは寸法精度良く形成されていたが、0.5 μmライン・アンド・スペースのレジストパターンは部分的にしか解像されておらず、また、段差上下での寸法差も0.1 μmと実施例1の場合より大きかった。

が優れていることが理解出来る。

なお、一般式(I)で示されるジベンジリデンアセトン誘導体の配合量であるが、種々の実験の結果、あまり少ないとハレーション防止効果がなくなり、あまり多いとレジストパターン形状の悪化、ブリッジの発生、スカムの発生等という好ましくない現象を招くことが分り、ポジ型レジストの固形分に対し0.1～10重量%さらに好ましくは1～7重量%とするのが好適であることが分った。

(発明の効果)

上述した説明からも明らかなように、この発明の感光性組成物によれば、ポジ型レジストにi線やmidUV光を吸収させるための色素として一般式(I)で示されるジベンジリデンアセトン誘導体を配合した構成となっている。このため、このポジ型レジストのi線やmidUV光を吸収する性質が高まるので、レジストパターンを形成しようとする下地が高反射率なものであってもハレーションの影響が低減され高精度なパターンニングが

可能になる。

また、ホトリソグラフィでは用いる露光光を短波長化すると解像力が向上し易くなると云われていることから、この感光性組成物は、i線やmidUV光を用いたフォトリソグラフィの発展に寄与出来る。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、この発明の説明に供する紫外吸収スペクトルを示す図、

第2図(A)及び(B)は、パターニング実験に用いた下地の説明に供する図であり、第2図(A)はその断面図、第2図(B)はその平面図である。

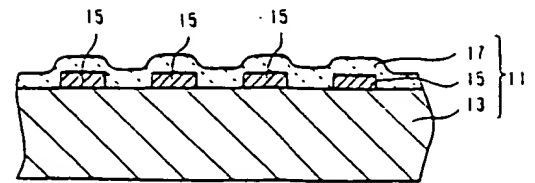
11…段差を有する高反射率な下地

13…シリコン基板

15…BPSG膜の段差

17…アルミニウム膜。

(A)



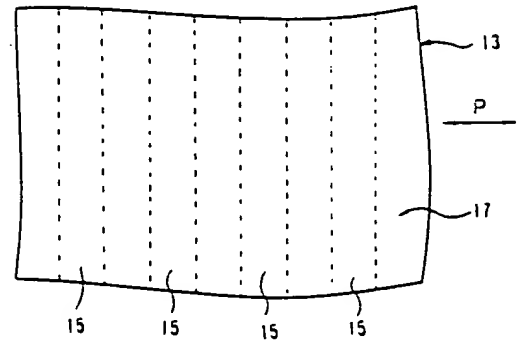
13: 段差を有する高反射率な下地

13: シリコン基板

15: BPSG膜の段差

17: アルミニウム膜

(B)



パターニング実験に用いた下地の説明に供する図

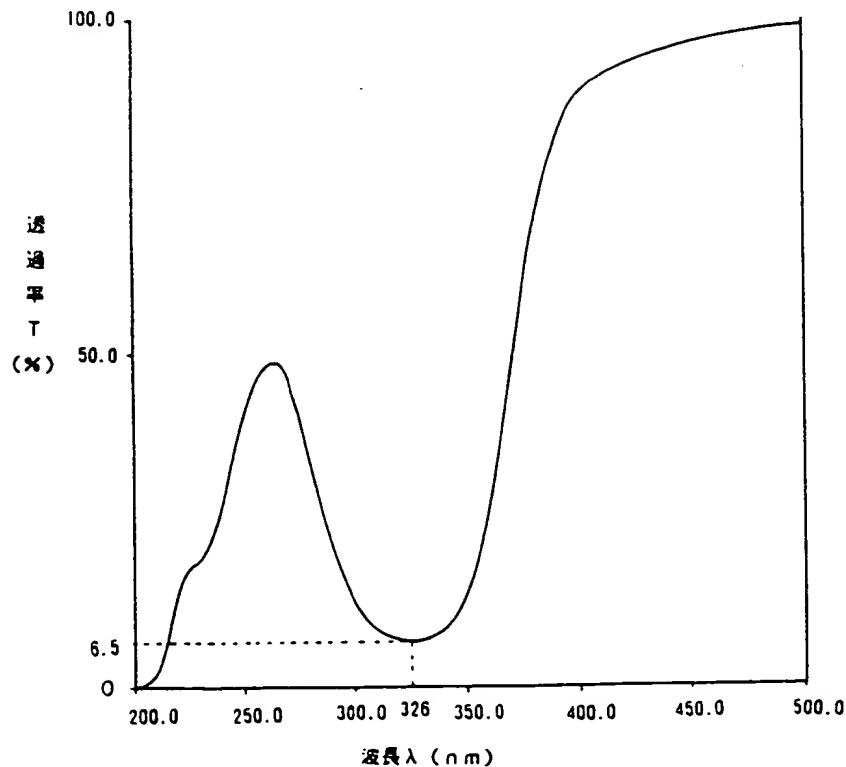
第2図

特許出願人

沖電気工業株式会社

代理人 弁理士

大垣 孝



この発明の説明に供する紫外吸収スペクトルを示す図

第1図